

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

AA- 1998-028134/199803 |

XR- <XRAM> C98-009682|

TI- Novel polycarbonate resin composition(s) e.g. for moulding material for housing - comprises phosphoric acid ester(s), polytetrafluoroethylene resin capable of forming fibrils and a graft copolymer for grafting vinyl monomer(s)|

PA- MITSUBISHI ENG PLASTICS KK (MITS-N)|

NC- 001|

NP- 001|

PN- JP 9286911 A 19971104 JP 96102469 A 19960424 199803 B|

AN- <LOCAL> JP 96102469 A 19960424|

AN- <PR> JP 96102469 A 19960424|

FD- JP 9286911 A C08L-069/00|

LA- JP 9286911(7)|

AB- <BASIC> JP 9286911 A

Novel polycarbonate resin composition(s) (I) comprises: (a) 100 pts.wt. (A) polycarbonate resin(s); (b) 0.1-5 pts.wt. (B) phosphoric acid ester(s); (c) 0.2-2 pts.wt. (C) polytetrafluoroethylene resin capable of forming fibril; and (d) 1-6 pts.wt. (D) graft copolymer grafting one or more vinyl monomer(s) (D1) to polyorganosiloxane/polyalkyl (meth)acrylate(s) composite rubber(D2).

Preferably (D) is graft copolymer grafting aromatic alkenyl compound(s) (opt. styrene) and/or cyanovinyl compound(s) (opt. acrylonitrile) to (D2). (I) contains (B) and (C) to become (B)x(C)= 0.5-2 pts.wt. for (A) 100 pts.wt. (I) has heat distortion temperature 120 deg. C or more.

USE - (I) is useful as moulding material for preparation of housing(s), chassis or various parts of electrical and electronic instruments, office automation instruments etc..

ADVANTAGE - (I) has excellent flame retardancy, impact resistance and heat resistance.

Dwg.0/0|

DE- <TITLE TERMS> NOVEL; POLYCARBONATE; RESIN; COMPOSITION; MOULD; MATERIAL ; HOUSING; COMPRISE; PHOSPHORIC; ACID; ESTER; POLY; TETRA; FLUORO; ETHYLENE; RESIN; CAPABLE; FORMING; FIBRIL; GRAFT; COPOLYMER; GRAFT; VINYL; MONOMER|

DC- A14; A23; A26; A84; A85; E11; U11; V04; X12|

IC- <MAIN> C08L-069/00|

IC- <ADDITIONAL> C08K-005/521; C08L-027-18; C08L-051-00; C08L-069/00|

MC- <CPI> A04-E10; A04-F06B; A05-E06A; A06-A00B; A08-F03; A08-M10; E05-G09C ; E05-G09D|

MC- <EPI> U11-A07; V04-S02A; V04-X01A; V04-X01B; X12-E02B|

FS- CPI; EPI||

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286911

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P		C 0 8 L 69/00	L P P
C 0 8 K 5/521	K K M		C 0 8 K 5/521	K K M
// (C 0 8 L 69/00				
27: 18				
51: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-102469

(22) 出願日 平成8年(1996)4月24日

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式  
会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 増木 達也

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱エンジニアリングプラスチックス株式会  
社技術センター内

(72) 発明者 宮 新也

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三  
菱エンジニアリングプラスチックス株式会  
社技術センター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性と耐衝撃性に優れ、且つ耐熱性に優れた  
ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂100重量部に、リ  
ン酸エステル系化合物0.1～5重量部、フィブリル形  
成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.2～2重  
量部および特定ゴム構造を有する複合ゴム系グラフト共  
重合体1～6重量部を配合してなるポリカーボネート樹  
脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、(B)リン酸エステル系化合物0.1~5重量部、(C)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.2~2重量部および(D)ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合して得られる複合ゴム系グラフト共重合体1~6重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】(A)ポリカーボネート樹脂100重量部に対する(B)リン酸エステル系化合物の配合割合をb重量部、(C)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合をc重量部とすると、 $0.5 \leq b \times c \leq 2$

であることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】複合ゴム系グラフト共重合体においてグラフト重合するビニル系単量体が、芳香族アルケニル化合物および/またはシアン化ビニル化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】複合ゴム系グラフト共重合体においてグラフト重合するビニル系単量体が、スチレンおよびアクリロニトリルであることを特徴とする請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】ASTM D648の18.6kgf荷重における荷重たわみ温度が120℃以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、難燃性と耐衝撃性に優れ、且つ耐熱性にも優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート系樹脂は優れた機械的性質を有しており、自動車分野、OA機器分野、電気・電子分野をはじめ工業的に広く利用されている。一方、近年、OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する合成樹脂材料の難燃化の要望が強くなり、これらの要望に応えるために多数の難燃剤が開発検討されている。通常ポリカーボネート系樹脂の難燃化には主にハロゲン化合物等が使用され、多くの場合、さらに三酸化アンチモン等が難燃剤として併用されている。難燃剤としてハロゲン化合物を合成樹脂に配合した場合、難燃化の効果は比較的大きいが、火災発生時あるいは焼却処理時に環境汚染を引き起こす恐れがあり、また機械的性質を損なった

り、成形時の変色、さらに高温で長期に使用した場合の物性低下や着色などの問題を有している。このため使用されるハロゲン系化合物の減量化が望まれている。

【0003】ハロゲン系化合物の減量化を目的として、例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂に芳香族オリゴマー系リン酸エステルを混合した組成物が、特開昭59-202240号に開示されているが、優れた難燃性を得るためには、芳香族オリゴマー系リン酸エステルを比較的多量添加する必要があり、そのため機械的性質や熱的性質が損なわれるという欠点があった。

【0004】また、リン酸エステル系化合物、複合ゴム系グラフト共重合体およびフッ素化ポリオレフィンをそれぞれ特定比率で含有するポリカーボネート樹脂組成物が、特開平7-316409号に開示されているが、耐熱性が不十分であるという問題点があった。また、リン酸エステル系の難燃剤、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン、鱗片状の無機充填剤および複合ゴム系グラフト共重合体を特定比率で含有する芳香族ポリカーボネート樹脂に組成物が、特開平7-228764に開示されているが、耐熱性および耐衝撃性は不十分であった。

【0005】更に、ABS系樹脂によって改質されたポリカーボネート樹脂にリン酸エステル系化合物を配合する試みもなされているが、かかる樹脂組成物は耐衝撃性あるいは耐熱性が不十分であり、耐衝撃性と耐熱性とのバランスにおいて問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、難燃性と耐衝撃性に優れ、且つ耐熱性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、

(A)ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、

(B)リン酸エステル系化合物0.1~5重量部、

(C)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン0.2~2重量部および(D)ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合して得られる複合ゴム系グラフト共重合体1~6重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物に存する。

【0008】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明における(A)ポリカーボネート樹脂としては、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は溶融法で反応せしめて製造されるものである。2価フェノールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフ

フェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。2価フェノールとしては、好ましくはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料とするものが挙げられる。カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、より具体的には、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価のフェノールのジハロホルメートおよびそれらの混合物が挙げられる。ポリカーボネート樹脂を製造するにあたり、前記2価フェノールを単独または2種以上を混合して使用しても差し支えない。

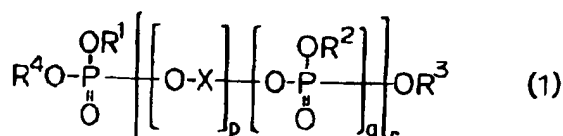
【0009】更に上記の二価フェノール系化合物に対して、分岐化剤を0.01~3モル%、好ましくは0.1~1.0モル%程度併用することにより、分岐化ポリカーボネートとすることができ、分岐化剤としては、フログリシン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2, 1, 3, 5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブロムイサチンなどが例示される。

【0010】ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度25℃で測定した溶液粘度より換算)は1万~10万であり、成形性あるいは成形品の物性の点より好ましくは1.5万~6万である。これらの粘度平均分子量を持つポリカーボネート樹脂を製造するに際し、適当な分子量調節剤、反応を促進するための触媒等を添加することもできる。

【0011】本発明における(B)リン酸エステル系化合物としては、下記一般式(1)で示されるリン酸エステル系化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0012】

【化1】



【0013】式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表すが、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ がHである場合を除く。有機基は、例えば置換されていてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられる。置換されている場合の置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基等)またはこれらの置換基を酸素原子、イオウ原子、窒素原子等により結合して組み合わせた基(例えば、アリールスルホニルアリール基等)が置換基であってもよい。

【0014】Xは2価以上の有機基を表し、2価以上の有機基としては、上記の有機基から炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基が挙げられる。2価以上の有機基としては、例えばアルキレン基、置換基を有していても良いフェニレン基、多核フェノール類、ビスフェノール類から誘導される基等が挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。2価以上の有機基として特に好ましいものとしては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチルメタン、ジヒドロキシジフェニル、p, p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0015】pは0または1であり、qは1以上の整数であり、好ましくは1~30の整数であり、rは0以上の整数であり、好ましくは1~10の整数であり、ただしrが0の場合は、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ の少なくとも一つは有機基を表す。

【0016】リン酸エステル系化合物の例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、ビス(2, 3-ジプロモプロピル)-2, 3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)およびビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルコキシ例えばメトキシ、エトキシおよびプロポキシ、または好ましくは(置換)フェノキシ例えばフェノキシ、メチル(置換)フェノキシであるところのビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等が挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフェートおよび各種ビスホスフェートである。これらは単独で用いても良い。

し、2種以上組み合わせて用いても良い。

【0017】リン酸エステル系化合物の配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して0.1～5重量部である。リン酸エステル系化合物の配合割合が0.1重量部未満では難燃性が不十分であり、5重量部を越えると耐熱性が低下しやすい。リン酸エステル系化合物の配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して、好ましくは0.5～4重量部である。

【0018】本発明における(C)フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、重合体中に容易に分散し、かつ重合体同士を結合して繊維状材料を作る傾向を示すものである。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格でタイプ3に分類される。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば三井・デュポンフロケミカル(株)より、テフロン6Jまたはテフロン30Jとして、あるいはダイキン化学工業(株)よりポリフロンとして市販されている。

【0019】フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して0.2～2重量部である。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが0.2重量部未満では燃焼時の溶融滴下防止効果が不十分であり、2重量部を越えると外観が悪くなりやすい。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して、好ましくは0.3～1重量部である。

【0020】更に本発明においては、リン酸エステル系化合物の配合割合とフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合との積を下記の特定の条件にすることが好ましい。すなわちポリカーボネート樹脂100重量部に対する、リン酸エステル系化合物の配合割合をb重量部、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの配合割合をc重量部とするとき、 $0.5 \leq b \times c \leq 2$ であることが好ましい。b×cが0.5未満であると難燃性が不十分であり、b×cが2を越えると熱的性質、機械的性質が低下しやすい。難燃性、耐熱性、耐衝撃性のバランスの点から、より好ましくは、 $0.6 \leq b \times c \leq 1.8$ である。

【0021】本発明における(D)複合ゴム系グラフト共重合体としては、ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できな

いように相互に絡み合った構造を有している複合ゴムに1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合して得られる複合ゴム系グラフト共重合体である。

【0022】ポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分は、いずれも1～99重量%(両成分の合計量が100重量%)であり、好ましくは5～95重量%である。複合ゴム中のポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が99重量%を越えると、得られる樹脂組成物の耐衝撃性が低下しやすい。複合ゴムの平均粒子径は、好ましくは0.01～0.6μmである。平均粒子径が0.01μm未満であると樹脂組成物の耐衝撃性が低下しやすく、平均粒子径が0.6μmを越えると、得られる樹脂組成物からの成形品の表面外観が悪化しやすい。

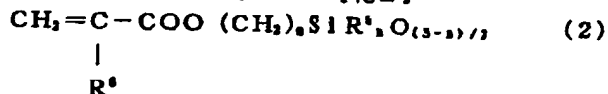
【0023】ポリオルガノシロキサン成分は、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤(C1)を用いて乳化重合により調整することができ、その際、さらにグラフト交叉剤(C2)を併用することもできる。オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは3～6員環である。例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルトetraフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらは1種または2種以上混合して用いられる。これらの使用量は、ポリオルガノシロキサン成分中50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0024】架橋剤(C1)としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられ、特に好ましくはテトラエトキシシランである。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサン成分中0.1～30重量%である。

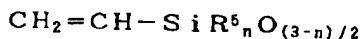
【0025】グラフト交叉剤(G1)としては、下記式(2)～(5)で表される単位を形成し得る化合物等が用いられる。

【0026】

【化2】



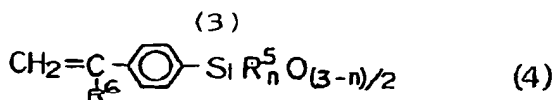
【0027】



【0028】

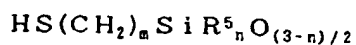
【化4】

【化3】



(4)

【0029】



【0030】式中、 $\text{R}^5$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基、 $\text{R}^6$ は、水素原子またはメチル基、 $m$ は1～6の数、 $n$ は0、1または2を表す。

【0031】式(2)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンは、グラフト効率が高いため有効なグラフト鎖を形成することが可能であり、耐衝撃性発現の点で有利である。なお、式(2)の単位を形成し得るものとしてメタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

【0032】式(3)の単位を形成し得るものとしてビニルシロキサンが挙げられ、具体例としては、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

式(4)の単位を形成し得るものとして $p$ -ビニルフェニルジメトキシメチルシランが挙げられる。式

(5)の単位を形成し得るものとして、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン等が挙げられる。グラフト交叉剤の使用量はポリオルガノシロキサン成分中、0～10重量%であり、好ましくは0.5～5重量%である。ポリオルガノシロキサン成分のラテックスの製造は、例えば米国特許第2,891,920号明細書、米国特許第3,294,725号明細書等に記載された方法を用いることができる。

【0033】複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分としては、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(C2)およびグラフト交叉剤(G2)を用いて合成することができる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -ラウリルアクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特に $n$ -ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0034】架橋剤(C2)としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレ-

【化5】

(5)

ト等が挙げられる。グラフト交叉剤(G2)としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。架橋剤およびグラフト交叉剤は1種または2種以上併用して用いることができる。架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量はポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中0.1～20重量部である。

【0035】ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させた後、通常のラジカル重合開始剤を併用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサンの架橋網目に相互に絡んだポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの架橋網目が形成され、実質上分離できないポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との複合ゴムのラテックスが得られる。

【0036】複合ゴムのラテックスは、ビニル系単量体とグラフト共重合可能であり、またポリオルガノシロキサン成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とは強固に絡み合っているためアセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離出来ない。この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80%以上である。

【0037】複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種のビニル単量体が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いられる。ビニル系単量体としては、難燃性、耐衝撃性及び耐候性の点で芳香族アルケニル化合物およびシアン化ビニル化合物が好ましく、特に好ましくはスチレンおよびアクリロニトリルである。

【0038】複合ゴム系グラフト共重合体における複合ゴムとビニル系単量体との割合は、複合ゴム系グラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム30～95重量%、好ましくは40～90重量%およびビニル系単量体5～70重量%、好ましくは10～60重量%である。ビニル系単量体が5重量%未満では樹脂組成物中での複合ゴム系グラフト共重合体の分散が十分でなく、70重量%を越えると衝撃強度発現性が低下しやすい。

【0039】複合ゴム系グラフト共重合体は、通常、ビニル系単量体を複合ゴムのラテックスに加えラジカル重合技術によって一段あるいは多段で重合させて得られる。グラフト共重合体ラテックスは、好ましくは塩化カルシウムまたは硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することにより分離、回収することができる。複合ゴム系グラフト共重合体としては、例えば、三菱レイヨン（株）よりメタブレンRK-200という商品名で市販されている。

【0040】複合ゴム系グラフト共重合体の配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して、1～6重量部である。複合ゴム系グラフト共重合体の配合割合が1重量部未満では耐衝撃性の改良効果が不十分であり、6重量部を越えると難燃性が低下しやすい。複合ゴム系グラフト共重合体の配合割合は、ポリカーボネート樹脂の100重量部に対して、好ましくは1.5～5重量部である。

【0041】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記各成分をタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の如き混合機により混合して製造することができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造においては各成分の混合方法、混合の順序は特に限定されることはない。好ましい方法は全成分をあらかじめタンブラー、V型ブレンダー等で混合し、押出機によって均一に熔融混合する方法であるが、成分の形状に応じてこれらの成分の中の2種以上の混合物に残りの成分を混合する方法を用いることもできる。

【0042】さらに本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、その効果が発現する量の種々の添加剤、例えば安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、染料、無機充填材、他の公知の難燃剤等を含有することができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物の物性値としては、ASTM D648の18.6kgf荷重における荷重たわみ温度が120℃以上である。更にUL94で定める1/16"厚みの燃焼性がV-0であり、かつASTM D256の1/8"ノッチ付きIzod衝撃強度が50kgf・cm/cm以上である。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形等の方法で容易に成形加工が可能であり、またブロー成形、真空成形、ガスインジェクション成形等にも適用でき、優れた難燃性が要求される電子・電気製品、OA機器等のハウジングあるいはシャーシ用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

【0043】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】以下の実施例における部は重量部を表す。物性評価は、樹脂組成物ペレットを、120℃で6時間乾

燥した後、射出成形機（日本製鋼所（株）製、商品名J-50EP）を用いて、シリンダ温度270℃、金型温度80℃で試験片を成形し、以下測定を行った。

#### 1) 燃焼性

UL規格94に従って作成した1/16"厚みの試験片を用いて、UL規格94の20mm垂直燃焼試験を実施した。

#### 2) 燃焼時間

UL規格94の20mm垂直燃焼試験における、5試料、即ち、10回接炎後の総合計燃焼時間を、秒の単位で表示する。

#### 3) 荷重たわみ温度

荷重たわみ温度は、ASTM規格 D-648に従って作成した試験片を用いて、荷重 18.5kgにおけるASTM D-648の試験を実施した。荷重たわみ温度は、℃の単位で表示する。

#### 4) アイゾッド衝撃強さ

ASTM規格 D-256に従って作成した衝撃試験片を用いて、ASTMD-256の1/8"ノッチ付き衝撃試験を実施した。アイゾッド衝撃強さは、kg・cm/cmの単位で表示する。

【0044】使用した原材料は下記の通りである。

(A) ポリカーボネート樹脂（PCと称することもある。）：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、商品名ユーピロンS-3000、粘度平均分子量22,000。

(B-1) リン酸エステル系化合物：縮合型リン酸エステル（リン酸エステル-1と称することもある。）、大八化学（株）製PX-200。

(B-2) リン酸エステル系化合物：トリフェニルホスフェート（リン酸エステル-2と称することもある。）大八化学（株）製、商品名TPP。

(C) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン：ポリテトラフルオロエチレン（PTFEと称することもある。）ダイキン工業（株）製、商品名ポリフロンF201L。

(D-1) 複合ゴム系グラフト共重合体：グラフト共重合体-1、三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレンRK-200。

(D-2) 複合ゴム系グラフト共重合体：グラフト共重合体-2、三菱レイヨン（株）製、商品名メタブレンS-2001。

(E) ABS：ABS樹脂、三井東圧化学（株）製、商品名サンタックET-70。

(F) タルク：日本タルク（株）製、商品名P-3。

【0045】〔実施例1～5〕表1に記載の各成分を、表1に記載の配合割合で混合した後、40mmφ単軸押出機（いすゞ加工機（株）製）を使用し、シリンダ温度250℃にて押し出してペレット化し物性評価を行った。評価結果を表-1に示す。



【0046】〔比較例1〜6〕表2に記載の各成分を、表2に記載の配合割合で混合した後、40mmφ単軸押出機（いすゞ加工機（株）製）を使用し、シリンダ温度250℃にて押し出してペレット化し物性評価を行っ

た。評価結果を表-2に示す。

【0047】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)PC	100	100	100	100	100
(B)リン酸エステル-1	0.6	2		2	4
リン酸エステル-2			2		
(C)PTFE	1.5	0.5	0.5	0.5	0.3
(D)クワトロ重合体-1	1	2	2		5
クワトロ重合体-2				2	
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
燃焼時間	40	33	35	45	44
荷重たわみ温度	134	129	127	129	125
衝撃強度	70	77	73	70	75

【0048】

【表2】

表-2.

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A)PC	100	100	100	100	100	100
(B)リン酸エステル-1	10	0.1	5	2	10	5
(C)PTFE	0.3	3	0.05	0.5	0.4	0.3
(D)クワトロ重合体-1	5	1	5		4	8
(E)ABS				3	11	
(F)カルク						32
燃焼性	V-0	V-1	V-2	V-1	V-1	V-0
燃焼時間	33	59	58	52	35	47
荷重たわみ温度	110	134	122	129	85	114
衝撃強度	70	79	72	19	62	22

【0049】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、難燃性と耐衝撃性に優れ、且つ耐熱性に優れる。従

って、電子・電気製品、OA機器等のハウジングあるいはシャーシ用途、各種部品の材料として非常に有用である。